

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-315844

(P 2 0 0 3 - 3 1 5 8 4 4 A)

(43) 公開日 平成15年11月6日 (2003. 11. 6)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
|----------------------------|------|------------|-------------|
| G02F 1/153 | ZNM | G02F 1/153 | 2K001 |
| B82B 1/00 | | B82B 1/00 | |
| G02F 1/15 | 505 | G02F 1/15 | 505 |

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全22頁)

| | | | |
|-----------|-----------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2002-118461 (P 2002 - 118461) | (71) 出願人 | 000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| (22) 出願日 | 平成14年4月19日 (2002. 4. 19) | (72) 発明者 | 藤本 潔 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 100107515 弁理士 廣田 浩一 (外2名) |
| | | Fターム(参考) | 2K001 AA02 BA03 CA08 CA21 CA30 CA35 EA07 |

(54) 【発明の名称】 エレクトロクロミックディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】 フルカラー化が容易であり、メモリー性に優れ、応答速度、発色効率及び繰り返し耐久性が大幅に向上したECディスプレイの提供。

【解決手段】 比表面積が $1 \sim 5000 \text{ m}^2 / \text{g}$ である半導体ナノ多孔質層を少なくとも一方の表面に形成した一対の透明電極を、該半導体ナノ多孔質層同士が対向するように配置した間に、電解質層を挟持してなり、バンプマトリクスパネル構造及びアクティブマトリクスパネル構造のいずれかの構造を有するECディスプレイであって、前記電解質中に、電気化学的な酸化反応及び還元反応の少なくとも一方により可逆的に発色又は消色する少なくとも1種のEC色素が含有されてなるECディスプレイである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 比表面積が $1 \sim 5000 \text{ m}^2 / \text{g}$ である半導体ナノ多孔質層を少なくとも一方の表面に形成した一対の透明電極を、該半導体ナノ多孔質層同士が対向するように配置した間に、電解質層を挟持してなり、パッシブマトリクスパネル構造及びアクティブマトリクスパネル構造のいずれかの構造を有するエレクトロクロミックディスプレイであって、前記電解質中に、電気化学的な酸化反応及び還元反応の少なくとも一方により可逆的に発色又は消色する少なくとも 1 種のエレクトロクロミック色素が含有されてなることを特徴とするエレクトロクロミックディスプレイ。

【請求項 2】 比表面積が $1 \sim 5000 \text{ m}^2 / \text{g}$ である半導体ナノ多孔質層を少なくとも一方の表面に形成した一対の透明電極を、該半導体ナノ多孔質層同士が対向するように配置した間に、電解質層を挟持してなり、パッシブマトリクスパネル構造及びアクティブマトリクスパネル構造のいずれかの構造を有するエレクトロクロミックディスプレイであって、前記半導体ナノ多孔質層に電気化学的な酸化反応及び還元反応の少なくとも一方により可逆的に発色又は消色するエレクトロクロミック色素が担持されてなることを特徴とするエレクトロクロミックディスプレイ。

【請求項 3】 前記半導体ナノ多孔質層に含まれる半導体微粒子が、平均粒径が $0.1 \sim 1000 \text{ nm}$ の球形粒子である請求項 1 又は 2 に記載のエレクトロクロミックディスプレイ。

【請求項 4】 前記半導体ナノ多孔質層に含まれる半導体微粒子が、アスペクト比が $2 \sim 5000$ の棒状又はチューブ状粒子である請求項 1 又は 2 に記載のエレクトロクロミックディスプレイ。

【請求項 5】 前記半導体ナノ多孔質層の少なくとも一方が多層構造に形成されている請求項 1 から 4 のいずれかに記載のエレクトロクロミックディスプレイ。

【請求項 6】 両方の半導体ナノ多孔質層が多層構造である請求項 5 に記載のエレクトロクロミックディスプレイ。

【請求項 7】 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ の低温焼成により半導体ナノ多孔質層を積層してなる請求項 5 又は 6 に記載のエレクトロクロミックディスプレイ。

【請求項 8】 多層構造の半導体ナノ多孔質層の各層毎に異なるエレクトロクロミック色素が担持されている請求項 5 から 7 のいずれかに記載のエレクトロクロミックディスプレイ。

【請求項 9】 更に電荷移動剤が、電解質層中に含まれている請求項 1 から 8 のいずれかに記載のエレクトロクロミックディスプレイ。

【請求項 10】 電荷移動剤が、前記半導体ナノ多孔質層に担持されている請求項 2 から 9 のいずれかに記載のエレクトロクロミックディスプレイ。

【請求項 11】 半導体ナノ多孔質層に含まれる半導体微粒子が、単体半導体、酸化物半導体、化合物半導体、有機半導体、複合酸化物半導体及びこれらの混合物から選ばれる請求項 1 から 10 のいずれかに記載のエレクトロクロミックディスプレイ。

【請求項 12】 複合酸化物半導体が、 $\text{SnO}_2 - \text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ 、 $\text{Ti} - \text{SnO}_2$ 、 $\text{Zr} - \text{SnO}_2$ 、 $\text{In} - \text{SnO}_2$ 及び $\text{Bi} - \text{SnO}_2$ から選ばれる請求項 11 に記載のエレクトロクロミックディスプレイ。

【請求項 13】 前記エレクトロクロミック色素を半導体ナノ多孔質層に担持させる前に熱処理を施してなる請求項 2 から 12 のいずれかに記載のエレクトロクロミックディスプレイ。

【請求項 14】 半導体ナノ多孔質層の厚みが $100 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 から 13 のいずれかに記載のエレクトロクロミックディスプレイ。

【請求項 15】 エレクトロクロミック色素が、有機化合物及び金属錯体から選ばれる請求項 1 から 14 のいずれかに記載のエレクトロクロミックディスプレイ。

【請求項 16】 平地混合による面積階調法、平地混合による濃度階調法、積層混合による面積階調法及び積層混合による濃度階調法から選ばれるいずれかの方法でフルカラー化された請求項 1 から 15 のいずれかに記載のエレクトロクロミックディスプレイ。

【請求項 17】 到達透過率又は到達吸光度となるまでの応答速度が 100 msec 以下である請求項 1 から 16 のいずれかに記載のエレクトロクロミックディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エレクトロクロミックディスプレイに関し、特に、フルカラー化が容易であり、メモリー性に優れ、応答速度及び繰り返し耐久性が大幅に向上したエレクトロクロミックディスプレイに関する。

【0002】

【従来の技術】 エレクトロクロミック（以下「EC」と略称する）装置、例えば EC 表示装置は、偏光板等が不要であるので視野角依存性がなく受光型で視認性に優れる、電気化学的酸化還元反応により可逆的に発色又は消色する前記 EC 材料を含む電解質と一対の電極とを少なくとも有すれば成立するので構造が簡単であり大型化が容易である、前記 EC 材料の選択により多様な色調が得られる、電子の移動を遮断し酸化還元状態を保持するだけで表示状態を静止できるのでメモリー性に優れ、しかもその表示状態を維持するのに電力が不要であるので消費電力が少ない、等の種々の利点があることから各種分野において応用されてきている。

< 1 > 比表面積が $1 \sim 5000 \text{ m}^2 / \text{g}$ である半導体ナノ多孔質層を少なくとも一方の表面に形成した一対の透明電極を、該半導体ナノ多孔質層同士が対向するように配置した間に、電解質層を挟持してなり、バツプママトリクスパネル構造及びアクティブマトリクスパネル構造のいずれかの構造を有するエレクトロクロミックディスプレイであって、前記電解質中に、電気化学的な酸化

< 1 2 > 複合体酸化物半導体が、 $\text{SnO}_2 - \text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ 、Ti-

40

SnO_2 、 Zr-SnO_2 、 In-SnO_2 及び Bi-SnO_2 から選ばれる前記<11>に記載のエレクトロクロミックディスプレイである。

<13> 前記エレクトロクロミック色素を半導体ナノ多孔質層に担持させる前に熱処理を施してなる前記<2>から<12>のいずれかに記載のエレクトロクロミックディスプレイである。

<14> 半導体ナノ多孔質層の厚みが $100\mu\text{m}$ 以下である前記<1>から<13>のいずれかに記載のエレクトロクロミックディスプレイである。

<15> エレクトロクロミック色素が、有機化合物及び金属錯体から選ばれる前記<1>から<14>のいずれかに記載のエレクトロクロミックディスプレイである。

<16> 平地混合による面積階調法、平地混合による濃度階調法、積層混合による面積階調法及び積層混合による濃度階調法から選ばれるいずれかの方法でフルカラー化された前記<1>から<15>のいずれかに記載のエレクトロクロミックディスプレイである。

<17> 到達透過率又は到達吸光度となるまでの応答速度が 100msec 以下である前記<1>から<16>のいずれかに記載のエレクトロクロミックディスプレイである。

【0009】前記<1>に記載の EC ディスプレイは、比表面積が $1\sim5000\text{m}^2/\text{g}$ である半導体ナノ多孔質層を少なくとも一方の表面に形成した一対の透明電極を、該半導体ナノ多孔質層同士が対向するように配置した間に、電解質層を挟持し、パッシブマトリクスパネル構造及びアクティブマトリクスパネル構造のいずれかの構造を有してなり、前記電解質中に、電気化学的な酸化反応及び還元反応の少なくとも一方により可逆的に発色又は消色する少なくとも 1 種の EC 色素が含有されている。該 EC ディスプレイにおいては、透明電極の表面に形成された半導体ナノ多孔質層の表面及び内部の微細孔のすみずみまで電解質層中の EC 色素が効率よく浸透し、これにより応答速度が大幅に向上すると共に、電極面積の拡大が図れ、電極上の色素量の増大により、発色効率（より低い印加電圧で、より速く所望の発色濃度に到達させること）が向上する。

【0010】前記<2>に記載の EC ディスプレイは、比表面積が $1\sim5000\text{m}^2/\text{g}$ である半導体ナノ多孔質層を少なくとも一方の表面に形成した一対の透明電極を、該半導体ナノ多孔質層同士が対向するように配置した間に、電解質層を挟持し、パッシブマトリクスパネル構造及びアクティブマトリクスパネル構造のいずれかの構造を有してなり、前記半導体ナノ多孔質層に、電気化学的な酸化反応及び還元反応の少なくとも一方により可逆的に発色又は消色する少なくとも 1 種の EC 色素が担持されている。該 EC ディスプレイにおいては、透明電極の表面に形成された半導体ナノ多孔質層の表面及び内

部の微細孔に EC 色素が担持され、固定化されているので、発色・消色に物質（イオン）の移動を伴うことがないので、拡散による物質移動の時間をなくすことができ、これにより応答速度が大幅に向上すると共に、電極面積の拡大が図れ、電極上の色素量の増大により、発色効率が向上する。

【0011】前記<3>に記載の EC ディスプレイは、前記<1>又は<2>において、半導体ナノ多孔質層に含まれる半導体微粒子が、平均粒径が $0.1\sim1000\text{nm}$ の球形粒子であることにより、比表面積の大きな半導体ナノ多孔質層の多孔質構造の形成に寄与し得る。

【0012】前記<4>に記載の EC ディスプレイは、前記<1>又は<2>において、半導体ナノ多孔質層に含まれる半導体微粒子が、アスペクト比が $2\sim5000$ の棒状粒子であることにより、比表面積の大きな半導体ナノ多孔質層の多孔質構造の形成に寄与し得る。

【0013】前記<5>に記載の EC ディスプレイは、前記<1>から<4>のいずれかにおいて、半導体ナノ多孔質層の少なくとも一方が多層構造に形成されているので、発色強度を増強させることができると共に、各層毎に異なるエレクトロクロミック色素を担持させて容易にフルカラー化を達成し得る。

【0014】前記<7>に記載の EC ディスプレイは、前記<5>又は<6>において、 $150\sim200^\circ\text{C}$ の低温焼成で半導体ナノ多孔質層を積層することにより、多層構造の半導体ナノ多孔質層を効率よく形成することができ、A E 素子の黒発色や電子ペーパーや表示装置のフルカラー化が可能となる。

【0015】前記<8>に記載の EC ディスプレイは、前記<5>から<7>のいずれかにおいて、多層構造に形成した半導体ナノ多孔質層の各層毎に異なる EC 色素を担持させることにより、フルカラー化を容易に達成することができる。

【0016】前記<9>に記載の EC ディスプレイは、前記<1>から<8>のいずれかにおいて、EC 色素と電荷移動剤を併用することにより、両者が電極上で同時に発色し得、発色濃度が増大すると共に、酸化還元反応がスムーズに進行して、応答速度が向上する。

【0017】前記<11>に記載の EC ディスプレイは、前記<1>から<10>のいずれかにおいて、半導体ナノ多孔質層に含まれる半導体微粒子として、単体半導体、酸化物半導体、化合物半導体、有機半導体、複合酸化物半導体及びこれらの混合物を用いることにより、表面及び内部に微細孔を有する半導体ナノ多孔質層が形成し得、EC 色素の吸着量が増大して応答速度及び発色効率が向上するものである。

【0018】前記<13>に記載の EC ディスプレイは、前記<2>から<12>のいずれかにおいて、EC 色素を半導体ナノ多孔質層に担持させる前に熱処理を施すことにより、半導体ナノ多孔質層表面に吸着した水

分、その他の不純物を除去し得ると共に、多孔質層表面を活性化し得、EC色素の吸着を効率よく行うことができる。

【0019】前記<14>に記載のECディスプレイは、前記<1>から<13>のいずれかにおいて、半導体ナノ多孔質層の厚みが100μm以下であることにより、透明性を低下させることなく、吸着することができるEC色素量を多くすることができ、発色効率を向上し得る。

【0020】前記<16>に記載のECディスプレイは、前記<1>から<15>のいずれかにおいて、平地混合による面積階調法、平地混合による濃度階調法、積層混合による面積階調法及び積層混合による濃度階調法から選ばれるいずれかの方法を採用することにより、フルカラー化が容易に達成できるものである。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明のECディスプレイは、比表面積が1～5000m²/gである半導体ナノ多孔質層を少なくとも一方の表面に形成した一対の透明電極を、該半導体ナノ多孔質層同士が対向するように配置した間に、電解質層を挟持してなり、パッシブマトリクスパネル構造及びアクティブマトリクスパネル構造のいずれかの構造を有し、(1)前記電解質層中にEC色素が含有されてなるECディスプレイ、(2)前記半導体ナノ多孔質層にEC色素が担持されてなるECディスプレイ、好ましくは(3)EC色素が前記半導体ナノ多孔質層に担持されていると共に、前記電解質層中に含有されているECディスプレイ、である。なお、前記ECディスプレイは、ディスプレイ内部にバックライト等の光源を有する透過型、太陽光等の外光を光源として利用する反射型、或いは前二者の組み合わせである半透過型のいずれであっても構わない。また、前記ECディスプレイは、単色発色のものであってもよいし、多色発色のフルカラータイプのものであっても構わない。

【0022】図1～図3は、単色発色のパッシブマトリクスパネルを示し、(A)は斜視図、(B)は概略断面図である。図1(A)、(B)は、透明電極表面に半導体ナノ多孔質層を形成していない従来の単色発色パッシブマトリクスパネルを示し、このパネルは一対のガラス基板12,12上に、互いに平行に配置された帯状の透明電極5,5間に、EC色素を含む電解質9aを配置したものである。図2(A)、(B)は、本発明の単色発色パッシブマトリクスパネルの一例を示し、一対のガラス基板12,12上に、互いに平行に配置された帯状の透明電極5,5(例えば、ITO電極)を有し、この透明電極5,5間に、電解質層9を介して一対の半導体ナノ多孔質層8,8同士が対向するように配置されたものである。図3(A)、(B)は、本発明の単色発色パッシブマトリクスパネルの一例を示し、一対のガラス基板1

2,12上に、互いに平行に配置された帯状の透明電極5,5(例えば、ITO電極)を有し、該透明電極5,5上に、半導体ナノ多孔質膜8,8が積層され、これら一対の表面に半導体ナノ多孔質膜を有する電極で電解質層9を挟持してなるものである。なお、どちらか一方の透明電極の上のみ半導体ナノ多孔質膜を作成してもよい。また、EC色素は両極に吸着させても、片方だけでもよく、また、一方にEC色素、他方に無色の酸化還元物質を吸着させても構わない。

【0023】図4～6は、フルカラータイプのパッシブマトリクスパネルを示し、(A)は斜視図、(B)は概略断面図である。図4(A)、(B)は、本発明のフルカラータイプのパッシブマトリクスパネルの一例を示し、ガラス基板12上に、互いに平行に配置された帯状の透明電極5,5(例えば、ITO電極)を有し、一方の透明電極5上に半導体ナノ多孔質膜8を設け、順番に赤色(R)発色EC色素、緑色(G)発色EC色素及び青色(B)発色EC色素を順番に担持させて、他方の透明電極5との間に電解質層9を介在させたものである。図5(A)、(B)は、本発明のフルカラータイプのパッシブマトリクスパネルの一例を示し、図4において、対極上での酸化還元反応の効率を上げるため、対極上にも半導体ナノ多孔質膜8aを設け、無色の酸化還元物質を吸着させたものである。図6(A)、(B)は、本発明のフルカラータイプのパッシブマトリクスパネルの一例を示し、両極で発色させて発色効率及び応答効率を向上させたものである。即ち、一方の透明電極5上に半導体ナノ多孔質膜8を設け、赤色(R)発色EC色素、緑色(G)発色EC色素及び青色(B)発色EC色素を順番に担持させると共に、これらと直交するように対極にドット状に半導体ナノ多孔質膜8を設け、色が合うようにEC色素を吸着させて、電解質層9を介在させてなるものである。

【0024】前記パッシブマトリクスパネルにおいては、例えば、複数の正極からなる正極ラインと、複数の負極からなる負極ラインとが互いに略直行方向に交差して回路が形成されている。各交差点に位置する、赤色発色用、緑色発色用及び青色発色用の各EC色素が担持された半導体ナノ多孔質膜が画素として機能し、各画素に対応してEC色素が複数存在している。該パッシブマトリクスパネルにおいて、正極ラインにおける正極の1つと、負極ラインにおける負極の1つとに対し、定電流源により電流を印加すると、その際、その交差点に位置するEC色素に電流が印加され、該位置のEC色素が発色する。この画素単位の発色を制御することにより、容易にフルカラーの画像を形成することができる。

【0025】図7は、本発明の単色のアクティブマトリクスパネルの一例を示し、TFT基板20は、ガラス基板上に、走査線、データライン及び電流供給ラインが基盤目状に形成されており、基盤目状を形成する走査線等

に接続され、各基盤目に配置された T F T 回路により駆動可能であり、各基盤目中に配置された正極 2 3 (例えば、I T O 電極) とを有している。この図 7 のパネルでは、T F T 基板側には E C 色素を吸着させず、負極側のガラス基板 1 2 上に全体を覆うように半導体ナノ多孔質膜 8 を設け、これに E C 色素を吸着させて、正負極間に電解質層 9 を介在させたものである。図 8 は、本発明の単色のアクティブマトリクスパネルの一例を示し、図 7 において、T F T 基板の正極 2 3 上に半導体ナノ多孔質膜 8 を設け、これに E C 色素を吸着させて、正負極間に電解質層 9 を介在させたものである。図 9 は、本発明のフルカラータイプのアクティブマトリクスパネルの一例を示し、T F T 基板の正極 2 3 上に半導体ナノ多孔質膜 8 を設け、画素毎に赤色 (R) 発色 E C 色素、緑色

(G) 発色 E C 色素及び青色 (B) 発色 E C 色素を順番に担持させると共に、負極側のガラス基板 1 2 上に全体を覆うように半導体ナノ多孔質膜 8 a を設け、無色の酸化還元物質を吸着させて、電解質層 9 を介在させたものである。図 10 は、本発明のフルカラータイプのアクティブマトリクスパネルの一例を示し、T F T 基板の正極 2 3 上に半導体ナノ多孔質膜 8 を設け、画素毎に赤色 (R) 発色 E C 色素、緑色 (G) 発色 E C 色素及び青色 (B) 発色 E C 色素を順番に担持させると共に、負極側に半導体ナノ多孔質膜 8 をドット状にパターンニングし、該ドット (画素) 毎に E C 色素を正極と色が合うように吸着させて、電解質層 9 を介在させてなるものである。

【0026】前記アクティブマトリクスパネルにおいては、例えば、複数平行に設けられた走査線と、複数平行に設けられたデータライン及び電流供給ラインとが互いに直交して基盤目を形成しており、各基盤目には、スイッチング用 T F T と、駆動用 T F T とが接続されて回路が形成されている。駆動回路から電流を印加すると、基盤目毎にスイッチング用 T F T と駆動用 T F T とが駆動可能となっている。そして、各基盤目は、赤色発色用、緑色発色用及び青色発色用の各 E C 色素が画素として機能し、該アクティブマトリクスパネルにおいて、横方向に配置された走査線の 1 つと、縦方向に配置された電流供給ラインとに対し、駆動回路から電流を印加すると、その際、その交差点に位置するスイッチング用 T F T が駆動し、それに伴い駆動用 T F T が駆動し、該位置の E C 色素が発色する。この画素単位の発色を制御することにより、容易にフルカラーの画像を形成することができる。

【0027】前記 E C ディスプレイを構成する E C 素子は、半導体ナノ多孔質層を少なくとも一方の表面に形成した一対の透明電極を、該半導体ナノ多孔質層同士が対向するように配置した間に、電解質層を挟持してなり、前記電解質層中又は前記半導体ナノ多孔質層に E C 色素が担持されている。以下、各構成要素について詳細に説

明する。

【0028】一 半導体ナノ多孔質層一

前記半導体ナノ多孔質層は、一対の透明電極の少なくとも一方、好ましくは両方の表面に形成され、表面積を大きくするため、その表面及び内部に、E C 色素、必要に応じて電荷移動剤を担持可能な微細孔を有している。

【0029】前記半導体ナノ多孔質層の比表面積は、 $1 \sim 5000 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、 $10 \sim 2500 \text{ m}^2 / \text{g}$ がより好ましい。ここで、比表面積は窒素ガスの吸着量から求めた B E T 比表面積を意味する。比表面積が小さすぎると E C 色素の吸着量を増大させることができず、本発明の目的を達成できなくなる。

【0030】前記半導体ナノ多孔質層は、一対の透明電極の少なくとも一方、好ましくは両方が多層構造、例えば 2 ～ 4 層構造に形成し、該多層構造の半導体ナノ多孔質層毎に同一種類の E C 色素を担持することにより、発色強度を調整でき、発色強度を増強させることができる。また、多層構造の半導体ナノ多孔質層の各層毎に異なる色 (例えば、青色、緑色、赤色の三原色) の E C 色素を担持させることによりフルカラー化を容易達成することができる。なお、前記多層構造の半導体ナノ多孔質層は、後述する低温焼成により好適に形成することができる。

【0031】前記半導体ナノ多孔質層に含まれる半導体微粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、単体半導体、酸化物半導体、化合物半導体、有機半導体、複合体酸化物半導体、又はこれらの混合物が挙げられ、これらにはドーパントとして不純物が含まれていてもよい。なお、半導体の形態の制限は特になく、単結晶、多結晶、非晶質又はこれらの混合形態であってもよい。

【0032】前記単体半導体としては、例えば、シリコン (S i)、ゲルマニウム (G e)、テルル (T e)、などが挙げられる。

【0033】前記酸化物半導体は、金属酸化物で半導体の性質を持つものであり、例えば、 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 SrTiO_3 、 WO_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 In_2O_3 、 CdO 、 MnO 、 CoO 、 TiSrO_3 、 KTiO_3 、 Cu_2O 、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム、などが挙げられる。

【0034】前記化合物半導体としては、例えば、カドミウムの硫化物、亜鉛の硫化物、鉛の硫化物、銀の硫化物、アンチモンの硫化物、ビスマスの硫化物、カドミウムのセレン化物、鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物、亜鉛のリン化物、ガリウムのリン化物、インジウムのリン化物、カドミウムのリン化物、ガリウムヒ素のセレン化物、銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物、などが挙げられる。

【0035】前記有機半導体としては、例えば、ポリチ

オフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレンスルフィド、等が挙げられる。

【0036】前記複合酸化物半導体としては、例えば、 $\text{SnO}_2 - \text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ 、 $\text{Ti} - \text{SnO}_2$ 、 $\text{Zr} - \text{SnO}_2$ 、 $\text{Bi} - \text{SnO}_2$ 、 $\text{In} - \text{SnO}_2$ 、などが挙げられる。前記 $\text{SnO}_2 - \text{ZnO}$ は、比較的大きな ZnO 粒子（粒径約 $0.2\mu\text{m}$ ）を中心に周りを SnO_2 超微粒子（粒径約 15nm ）で被覆したものであり、両者の複合化は質量比で $\text{SnO}_2 : \text{ZnO} = 70 : 30 \sim 30 : 70$ の範囲であることが好ましい。前記 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2$ 、及び $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ などの Nb_2O_5 複合体は、 Nb_2O_5 との質量比が $8 : 2 \sim 2 : 8$ となるように複合化される。

【0037】前記半導体微粒子の形状は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができ、球形、ナノチューブ状、棒状、ウィスカー状のいずれの形状であっても構わず、形状の異なる2種類以上の微粒子を混合することもできる。前記球形粒子の場合には、平均粒径が $0.1 \sim 1000\text{nm}$ が好ましく、 $1 \sim 100\text{nm}$ がより好ましい。なお、粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合しても構わない。また、前記棒状又はチューブ状粒子の場合には、アスペクト比が $2 \sim 5000$ であることが好ましく、 $5 \sim 2500$ がより好ましい。

【0038】前記半導体ナノ多孔質層を形成する方法としては、特に制限はなく、半導体の種類に応じて適宜選定することができ、例えば、金属陽極酸化法、陰極析出法、スクリーン印刷法、ゾルゲル法、熱酸化法、真空蒸着法、 dc 及び rf スパッタ法、化学気相堆積法、有機金属化学気相堆積法、分子線堆積法、レーザーアブレーション法などが挙げられ、また、上記方法を組み合わせることで前記半導体ナノ多孔質層を作製することもできる。

【0039】酸化物半導体ナノ多孔質層の形成方法—酸化物半導体（金属酸化物）ナノ多孔質層を形成する1つの方法として、金属酸化物前駆体と、該金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する化合物とを含む溶液中で、前記金属酸化物前駆体を反応させて複合ゲルを生成し、金属酸化物微粒子からなるコロイドの分散ゾルを得る第1の工程と、該ゾルを支持体に塗布し、これを乾燥又は焼成して、前記透明絶縁基板上の透明導電性膜上に微細孔を有する半導体ナノ多孔質層を形成する第2の工程とを含む方法が挙げられる（以下「複合ゲル化法」ということもある）。

【0040】前記第1の工程では、拡散が規制されたゲル中で金属酸化物微粒子の形成反応が進行するため、粗大粒の形成や粒子の沈降が起らず、粒径の小さな微粒子が均一に分散したコロイド分散ゾル溶液を得ることが

できる。いわゆるゾルゲル法では、金属酸化物前駆体同士が、例えば金属アルコキシドの場合、加水分解、脱水縮合反応することでゲル化するが、この場合には、 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ （ここで、 M は金属元素であり、 O は酸素元素である。）の化学的強固な3次元結合のネットワークが形成され、再びゾル化させることはできず、一旦ゲル化すると塗布等の手段による加工ができない。これに対して前記金属酸化物前駆体と、該金属酸化物前駆体と相互作用する化合物とを含む溶液中で、金属酸化物前駆体を反応させて複合ゲルを得る方法では、金属酸化物前駆体と相互作用する化合物の相互作用の性質を利用することで再びゾル化させることができ、優れた加工性を持たせることが可能となる。

【0041】ここで、前記金属酸化物前駆体としては、使用する溶媒に可溶である金属ハロゲン化物、金属錯化合物、金属アルコキシド、金属カルボン酸塩あるいはキレート化合物等の金属化合物等が挙げられる。具体的な化合物としては、例えば、 TiCl_4 （四塩化チタン）、 ZnCl_2 （塩化亜鉛）、 WCl_6 （六塩化タングステン）、 SnCl_2 （塩化第一錫）、 SrCl_2 （塩化ストロンチウム）等の金属ハロゲン化物、 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ （硝酸チタン）、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ （硝酸亜鉛）、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ （硝酸ストロンチウム）等の硝酸塩や、一般式 $\text{M}(\text{OR})_n$ （但し、 M は金属元素、 R はアルキル基、 n は金属元素の酸化数である。）で表される金属アルコキシド等が挙げられる。

【0042】前記金属アルコキシドとしては、例えば、亜鉛ジエトキシド、タングステンヘキサエトキシド、バナジウムジエトキシド、すずテトライソプロポキシド、ストロンチウムジイソプロポキシド等が挙げられる。

【0043】例えば、酸化チタンの金属酸化物層を形成する場合、金属アルコキシドとしては、例えば、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラノルマルプロポキシド、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラノルマルブトキシド、チタニウムテトライソブトキシド、チタニウムテトラターシャリーブトキシド等が好ましく使用できる。

【0044】また、前記金属酸化物前駆体と相互作用する官能基としては、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基等が挙げられる。また、金属酸化物前駆体と相互作用する官能基としては、アミド酸構造のような前記官能基を1種以上有するものでもよい。また、前記金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する化合物は、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アミノ酸構造から選択される官能基を1種以上有する化合物である。特に好ましくは高分子化合物である。このような低分子化合物の具体例としては、ジカルボン酸、ジアミン、ジオール、ジアミド酸等が挙げられる。

【0045】また、高分子化合物の具体例としては、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アミド酸構

造から選択される官能基を主鎖、側鎖又は架橋部分に 1 種以上有する高分子化合物が挙げられる。前記高分子化合物の主鎖構造としては、特に限定されるものではないが、ポリエチレン系構造、ポリスチレン系構造、ポリアクリレート系構造、ポリメタクリレート系構造、ポリカーボネート系構造、ポリエステル系構造、セルロース系構造、シリコン構造、ビニル系重合体構造、ポリアミド系構造、ポリアミドイミド系構造、ポリウレタン系構造、ポリウレタ系構造等、又はこれら共重合体構造等の任意の構造を有するものが挙げられる。

【0046】また、前記カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アミド酸構造から選択される官能基を主鎖、側鎖又は架橋部分に 1 種以上有する高分子化合物としては、金属酸化物前駆体と相互作用の形態が適当である観点から、側鎖にカルボキシル基を有するポリアクリル酸の使用が特に好ましい。更に、前記金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を 1 種以上有する高分子化合物は、相互作用する官能基を有する高分子化合物とカルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アミド酸構造を有さない前記同様の主鎖構造を有する高分子化合物との共重合体であってもよい。前記金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を 1 種以上有する高分子化合物は、目的に応じて、2 種以上の混合系、又はカルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アミド酸構造を有さない前記同様の主鎖構造を有する高分子化合物との混合系を使用してもよい。前記金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を 1 種以上有する高分子化合物の平均重合度は、1000～10000000 程度が好ましく、5000～2500000 がより好ましい。

【0047】前記溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類や、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサソ、ベンゼン等の金属酸化物前駆体を溶解し、かつ金属酸化物前駆体とは反応しないものであれば用いることができる。

【0048】以下、金属酸化物前駆体として金属アルコキシドを用いた場合を例として、半導体ナノ多孔質層の形成方法を詳しく説明する。

【0049】まず、前記金属アルコキシドを前記溶媒（例えば、アルコール類等の有機溶媒）に添加する。更に、前記金属アルコキシドを部分的に加水分解するのに必要な水と、触媒として、塩酸、硝酸、硫酸又は酢酸等の酸類を添加する。ここで添加する水及び酸類の量は、用いる前記金属アルコキシドの加水分解性の程度に応じて適宜選択することができる。次に、得られる前記混合溶液を攪拌しながら乾燥窒素気流下で室温～150℃（好ましくは、室温～100℃）で加熱（又は還流）する。前記還流温度及び時間についても、用いる前記金属酸化物前駆体の加水分解性に応じて適宜選択することができる。前記還流の結果、前記金属アルコキシドは部分

的に加水分解された状態になる。即ち、前記混合溶液に含まれる前記水の量は、前記金属アルコキシドのアルコキシル基を十分に加水分解するには十分でない程度少量であるため、一般式 $M(OR)_n$ で表される前記金属アルコキシドにおいては、その総ての $-OR$ 基は加水分解されず、結果として部分的に加水分解された状態になる。この部分的に加水分解された状態の前記金属アルコキシドにおいては、重縮合反応は進行しない。このため、前記金属アルコキシド間において $-M-O-M-$ の鎖は形成されていても、前記金属アルコキシドはオリゴマー状態となる。このオリゴマー状態にある前記金属アルコキシドを含む前記還流後の混合溶液は、無色透明で粘度の上昇もほとんどない。

【0050】次に、前記還流後の混合溶液の温度を室温に下げ、該混合溶液にカルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシ基、アミノ酸構造から選択される官能基を 1 種以上有する高分子化合物（好ましくはポリアクリル酸）を添加する。この場合、本来アルコール類等の有機溶媒には溶解しにくい前記高分子化合物が、この混合溶液には容易に溶解し透明ゾルが得られる。これは、前記高分子化合物のカルボキシル基と前記金属アルコキシドとが塩形成反応により結合し、高分子錯体状の化合物が形成されるためであると考えられる。この透明ゾルは、通常、無色透明な均一溶液である。

【0051】この透明ゾルに更に過剰量の水を加えて、室温～150℃、好ましくは室温～100℃程度に保持して更に反応を継続させることにより、数分～1 時間程度で該透明ゾルがゲル化し、前記高分子化合物と前記金属アルコキシドとの架橋状構造を有する複合ゲルが形成される。

【0052】得られる複合ゲルを更に室温～90℃（通常、80℃程度）で 5～50 時間保持し反応を継続させると、該複合ゲルは再び溶解し半透明な金属酸化物微粒子コロイド分散ゾルが得られる。これは、前記金属アルコキシドの加水分解反応により重縮合反応が進行するとともに、前記高分子化合物と前記金属アルコキシドとによる塩構造が分解して、金属酸化物微粒子とカルボン酸エステル等に変化することによるものである。

【0053】以上により得られた半透明な金属酸化物微粒子コロイド分散ゾルを、透明絶縁基板上に堆積された透明導電性膜に塗布後、乾燥又は焼成することにより、微細孔を有した金属酸化物膜が形成される。

【0054】前記塗布法は、特に限定なく公知の方法で行うことができる。具体的には、ディップコーティング法、スピンコーティング法、ワイヤーバー法、スプレーコーティング法が挙げられる。また、乾燥には、例えば、風乾、オーブン等の乾燥器を用いて行う乾燥、真空凍結乾燥が可能である。また、ロータリーエバポレータ等の機器を用いて溶媒を蒸発させる方法でもよい。この場合、乾燥の温度、時間等を目的に応じて適宜選択す

ることができる。

【0055】また、乾燥温度により、前記金属酸化物微粒子コロイド分散ゾルを乾燥（前記溶媒を含む液体成分の除去）しただけは、前記高分子化合物又はその反応生成物が除去できないことがある。かかる場合には、更にこれらを除去し純粋な金属酸化物とするため、焼成を行うのが好ましい。前記焼成は、例えば炉等を用いて行うことができ、焼成の温度としては用いた前記官能基を有する高分子化合物の種類により異なるが、低温であることが多層化を図る上で好適であり、約100℃～700℃が好ましく、100℃～400℃がより好ましい。

【0056】前記焼成により、金属酸化物微粒子の結晶化と金属酸化物微粒子の焼結が起こると同時に、有機高分子成分が熱分解して消失する。

【0057】前記半導体ナノ多孔質層の形成においては、拡散が規制された複合ゲル中で金属酸化物微粒子の形成反応が進行するため、粗大粒子の形成や、粒子の沈降による凝集等が起こらず、粒径の小さな超微粒子が均一に分散した金属酸化物微粒子コロイド分散ゾルを得ることができる。

【0058】前記半導体ナノ多孔質層の金属酸化物微粒子の大きさ、金属酸化物微粒子凝集構造の周期、金属酸化物微粒子凝集相と空隙相との体積比等については、例えば、前記金属酸化物前駆体に対する、金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する化合物の添加量と、前記金属酸化物前駆体と金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する化合物とを合わせた固形成分の前記混合溶液全体に対する割合で、所望の程度に制御することができる。

【0059】即ち、金属酸化物前駆体と焼成する官能基を1種以上有する化合物の添加量を増やすと、得られる半導体ナノ多孔質層における空隙相の体積比が増し、前記金属酸化物前駆体と金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する化合物とを合わせた固形成分の前記混合溶液全体に対する割合を減らすと、得られる金属酸化物微粒子凝集構造の周期が小さくなり、空隙相の密度は増すが、金属酸化物微粒子そのものの大きさは大きくなる。

【0060】前記金属酸化物前駆体に対する、金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する化合物の添加量は、前記固形成分の前記混合溶液全体に対する割合に応じて異なり適宜選択可能であり、一般には質量比で0.1～1が好ましく、更には0.2～0.8が好ましい。金属酸化物前駆体に対する、金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する化合物の添加量を下げると、マクロ孔が少ない緻密な半導体ナノ多孔質層ができやすくなり、前記質量比で0.1未満であると、 $-M-O-M-$ の大きな3次元ネットワークが形成されてしまうため、複合ゲルが再溶解しないことがある。また、逆に添加量を上げて、質量比が1を超えると比較的

大きな空隙が生じ透明な半導体ナノ多孔質層となりやすい。

【0061】前記固形成分の前記混合溶液全体に対する割合としては、前記金属酸化物前駆体と金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する化合物の添加量に応じて異なるため適宜選択可能であるが、一般には1～10質量%が好ましく、2～5質量%がより好ましい。前記割合が、1質量%未満であると、複合ゲル化反応の進行が遅く、流動性の高い透明ゾル状態で金属酸化物微粒子が形成され、粗大な微粒子が形成されてしまい、一方、10質量%を超えると透明ゾルから複合ゲルへの進行が速く均一な複合ゲルが得られないことがある。

【0062】以下に、金属アルコキシドとしてタングステンヘキサエトキシドを用いた場合を例にして、酸化タングステン多孔質層の形成方法について更に詳しく説明する。

【0063】まず、タングステンヘキサエトキシドをアルコールに添加して混合溶液を調製する。この際アルコールには、水と、触媒としての酸とが添加されるが、該水は、タングステンヘキサエトキシドに対して0.1倍モル～等モル程度、該酸は、タングステンヘキサエトキシドに対して0.05倍モル～0.5倍モル程度それぞれ添加するのが好ましい。得られる混合溶液を、室温～80℃で攪拌しながら乾燥窒素気流下で還流する。ここでの還流温度及び時間は、80℃で30分～3時間程度が好ましい。この還流の結果、透明な混合溶液が得られる。

【0064】この混合溶液中では、タングステンヘキサエトキシドは部分的に加水分解された状態になっており、オリゴマー状態にある。この混合溶液の温度を室温まで下げ、ポリアクリル酸を添加する。本来アルコールには溶けにくいポリアクリル酸が、この混合溶液には容易に溶解し無色の透明ゾルが得られる。これは、ポリアクリル酸のカルボン酸とタングステンヘキサエトキシドとが塩形成反応により結合し、高分子錯体状の化合物が形成されているためである。この透明ゾルに更に過剰量の水を加えて、室温～80℃に保持すると数分間～1時間程度で該透明ゾルがゲル化し、ポリアクリル酸とタングステンヘキサエトキシドとを少なくとも含む架橋構造の複合ゲル化が形成される。

【0065】この複合ゲルを80℃程度で5～50時間保持すると、該複合ゲルは再び溶解し半透明なゾルが得られる。これは、タングステンヘキサエトキシドの加水分解反応及び重縮合反応が進行するとともに、ポリアクリル酸とタングステンヘキサエトキシドとの塩構造が分解して、酸化チタンとカルボン酸エステルとに変化するためである。

【0066】得られたゾル溶液を、ディップコーティング法等によって適当な基板に塗布し、約400℃以上の

高温に加熱する。この加熱により酸化タングステン微粒子の結晶化と酸化タングステン微粒子同士の焼結が進行すると同時に、高分子相が熱分解し、酸化タングステンが相分離状態に凝集した膜状の酸化タングステン微粒子が形成されることとなる。

【0067】タングステンヘキサエトキシドに対するポリアクリル酸の量としては、質量比で0.3～0.7が好ましい。前記質量比が、0.3未満であるとM-O-M-の大きな3次元ネットワークが形成されゲルが溶解しないことがあり、0.7を超えると、比較的大きな空隙が生じ透明な層となることがある。

【0068】また、タングステンヘキサエトキシドとポリアクリル酸との固形成分の前記混合溶液全体に対する割合としては、1～10質量%が好ましい。前記割合が1質量%未満であると、複合ゲル化反応の進行が遅く、流動性の高いゾル状態で酸化タングステン微粒子が形成され、粗大な酸化タングステン微粒子が形成されることがある。一方、10質量%を超えると、透明ゾルから複合ゲルへの進行が速く均一な複合ゲルが得られないことがある。

【0069】一化合物半導体ナノ多孔質層の形成方法一前記化合物半導体ナノ多孔質層の形成方法としては、電解析出法、化学浴堆積法、光化学堆積法があり、具体的には以下に示すとおりである。

【0070】（電解析出法）前記電解析出法は、少なくとも堆積される元素のイオンを含む電解質中に、透明絶縁基板上の透明導電性膜を形成した電極と、該電極に対向する電極とを配置し、これら電極間で電気化学的に酸化還元反応を起こし、前記化合物半導体層を透明導電性膜を形成した電極上に形成するものである（表面技術V 01.49, No. 13ページ1998年）。

【0071】この工程で作製される化合物半導体は、例えば、CuGaS₂（硫化銅ガリウム）、CuGaSe₂（セレン化銅ガリウム）、CuGaTe₂（テルル化銅ガリウム）、CuInS₂（硫化銅インジウム）、CuInSe₂（セレン化銅インジウム）、CuInTe₂（テルル化銅インジウム）、AgInS₂（硫化銀インジウム）、AgInSe₂（セレン化銀インジウム）、AgInTe₂（テルル化銀インジウム）、ZnSe（セレン化亜鉛）、ZnTe（テルル化亜鉛）、CdTe（テルル化カドミウム）、Cu₂S（硫化銅）、Cu₂Se（セレン化銅）、等が挙げられる。

【0072】前記電解質としては、溶媒中で原料元素となる硫酸化物や塩化物等の溶質を混合したものを使用し、電解質の溶媒としては、水（純水、蒸留水等）が用いられる。しかし、水の電気分解により水素が発生する電圧を卑に印加する場合、前記溶媒は非水溶液として有機物を用いることができる。有機溶媒としては、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネート等を使用することができる。また、前記非水溶液

は、液体アンモニア、液体二酸化硫黄等の無機非水溶液を前記溶媒として使用することができる。

【0073】前記溶質は、硫酸物や塩化物等の前記電極上に堆積させる化合物半導体を構成する元素を含むものであり、かつ前記溶媒に可溶であればよい。例えば、硫酸物としては、硫酸第一銅、硫酸インジウム、硫酸ガリウム、硫酸銀、硫酸亜鉛、硫酸カドミウム等が挙げられる。また、塩化物としては、塩化第一銅、塩化インジウム、塩化ガリウム、塩化銀、塩化亜鉛、塩化カドミウム等の化合物が挙げられ、これらは還元型溶質として用いる。前記溶質は、上記化合物に限定されることはなく、1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。また、前記溶質として、酸化セレン、水素酸セレン、酸化テルル、水素酸テルル、チオ硫酸ナトリウム、チオ尿素等を、酸化型溶質として使用することができる。

【0074】上記のような酸化型溶質を用いたとき、水素イオン濃度を調整することで該酸化型溶質に含有する元素イオンの堆積を促すことができる。前記水素イオン濃度は、例えば、硫酸、塩酸等の調整剤によって調整することができる。前記調整剤によって調整された水素イオン濃度はpH0.9～4.0が好ましく、pH1.5～2.5がより好ましい。

【0075】前記電解質として上記化合物のほかに、電解質中に電解質の通電性を得るために電解還元に関与しない不活性物質で構成する支持電解質を加えることもできる。支持電解質としては、例えば、NaClO₄（塩素酸ナトリウム）、LiClO₄（塩素酸リチウム）等が挙げられる。前記支持電解質は0.05～1mol/l量の含有が好ましい。

【0076】前記化合物半導体の堆積が進行するときに必要な密着性を上げるために、前記電解質中に添加剤を入れることもできる。前記添加剤としては、アミン、アルカロイド、スルホン酸、メルカプタン、スルフィド等が挙げられる。

【0077】前記電解質中に配置された対向する電極間に電圧を印加するには、第三の電極を電圧基準電極として参照電極を用いることができる。前記対向する電極間に一定の電圧又は電流を制御するために参照電極を用いることもできる。前記参照電極は、標準水素電極、飽和カロメル電極、標準銀塩化銀電極、標準酸化水銀電極等を用いることができる。

【0078】前記電解質中に配置された前記多孔質半導体層に対向する電極としては、溶液中での電圧印加により溶解しにくい材料、即ちイオン化傾向が小さい材料を用いることができる。例えば、白金（Pt）、金（Au）、銀（Ag）等が挙げられる。

【0079】前記電解質中に配置された対向する電極間に印加する電圧は、前記電解質中に含まれる堆積したい化合物半導体を構成する元素を含む化合物の元素イオンの酸化還元電位より卑であることが好ましい。

【0080】前記電解質中に含む化合物の含有量は、5～400mmol/lが好ましく、還元型元素イオン堆積では5～20mmol/lがより好ましく、酸化型元素イオンの堆積では、100～400mmol/lがより好ましい。前記溶液の温度は20～100℃が好ましく、22～70℃がより好ましい。

【0081】前記化合物半導体層形成時の電圧印加時間は300～3600秒が好ましく、800～2400秒がより好ましい。

【0082】前記工程で堆積した前記化合物半導体を焼成し結晶化する。結晶化温度は堆積する前記化合物半導体の種類に依存するが、50～600℃が好ましく、150～600℃がより好ましい。該結晶化の時間は1～60分が好ましく、15～30分がより好ましい。

【0083】(化学浴堆積法)前記化学浴堆積法は、少なくとも堆積されるイオンを1種以上含む溶液中に、透明絶縁基板上の透明導電性膜を形成した電極を配置し、前記溶液の温度調整とイオン濃度調整とにより還元反応を起こし、前記化合物半導体層を電極上に形成するものである(Journal of Applied Physics, vol. 82, 2, 655, 1997)。

【0084】この化学浴堆積法では、酸化剤や還元剤により元素イオンを生成し、該イオンを安定化するために錯化剤、水素イオン濃度の変動を防止するために緩衝剤、溶液中の自然分解を防止するための安定剤等を添加し、これらの酸化還元反応により前記透明導電性膜を形成した電極上に前記化合物半導体の堆積が可能となる。この工程で作製される前記化合物半導体は、特に限定されないが、ZnSe(セレン化亜鉛)、ZnTe(テルル化亜鉛)、CdTe(テルル化カドミウム)、Cu₂S(硫化銅)、Cu₂Se(セレン化銅)等が挙げられる。

【0085】前記溶液は、溶媒中でイオンとなる硫酸化物や塩化物等の溶質を混合したものを使用する。前記溶媒としては、水(純水、蒸留水等)等が用いられる。また有機溶媒も用いることができ、例えば、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネート等を使用することができる。また、液体アンモニア、液体二酸化硫黄等の無機非水溶液を使用することもできる。

【0086】前記溶質は、硫酸物や塩化物等の前記透明導電性膜を形成した電極上に堆積したい化合物半導体を構成する元素を含むものであればよい。例えば、硫酸物としては、硫酸第一銅、硫酸インジウム、硫酸ガリウム、硫酸銀、硫酸亜鉛、硫酸カドミウム等が挙げられる。また、塩化物としては、塩化第一銅、塩化インジウム、塩化ガリウム、塩化銀、塩化亜鉛、塩化カドミウム等が挙げられる。前記溶質としては、酸化セレン、水素酸セレン、酸化テルル、水素酸テルル、チオ硫酸ナトリウム、チオ尿素等も好ましく使用することができる。

【0087】上記のような化合物を用いたとき、水素イ

オン濃度を調整することで該化合物に含有する元素イオンの堆積を促すことができる。前記水素イオン濃度を調整するための調整剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等の塩基性化合物や無機酸、有機酸等を用いることができる。また、前記水素イオン濃度の変動を抑制するために使用される緩衝剤は、クエン酸ナトリウム酢酸ナトリウム、オキシカルボン酸系のものや、ホウ酸あるいは炭酸等の無機酸で解離定数が小さいものや、有機酸及び無機酸のアルカリ塩を用いることができる。また、錯化剤として、水酸化アンモニウム、クエン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、エチレングリコール等を用いることができる。

【0088】安定剤として鉛の塩化物、硫化物や硝化物等を用いることができる。前記溶液中の化合物半導体の原料元素を含む前記化合物の濃度は、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 2 \text{ mol/l}$ が好ましく、 $2.0 \times 10^{-2} \sim 1 \text{ mol/l}$ がより好ましい。

【0089】前記溶液の温度は20～100℃が好ましく、22～70℃がより好ましい。また、前記化合物半導体層の形成時間は300～3600秒が好ましく、1200～2400秒がより好ましい。

【0090】前記工程で堆積した前記化合物半導体層を焼成し結晶化する。結晶化温度は堆積する前記化合物半導体の種類に依存するが、50～600℃が好ましく、150～550℃がより好ましい。該結晶化の時間は1～60分が好ましく、15～30分がより好ましい。

【0091】(光化学堆積法)前記光化学堆積法は、少なくともチオ硫酸ナトリウム及び金属イオンを1種以上含む溶液中に、透明絶縁基板上に透明導電性膜を形成した電極を配置し、該電極に紫外線を照射して光反応を生じさせ、前記化合物半導体層を電極上に形成するものである(Japan Journal Applied Physics vol 36, L1146 1997年)。

【0092】この光化学堆積法では、溶液中のイオン(チオ硫酸イオン等)の光励起により化合物生成反応が引き起こされ、光照射の有無や強度変化によって膜厚制御が容易に行える。この工程で作製される前記化合物半導体は、特に限定されないが、CuGaS₂(硫化銅ガリウム)、CuInS₂(硫化銅インジウム)、AgInS₂(硫化銀インジウム)、Cu₂S(硫化銅)等が挙げられる。

【0093】前記溶液は、溶媒中でイオンとなる硫酸化物や塩化物等の溶質を混合したものを使用する。前記溶質は、硫酸物や塩化物等の前記電極上に堆積したい化合物半導体を構成する元素を含むものであればよい。例えば、硫酸物としては、硫酸第一銅、硫酸インジウム、硫酸ガリウム、硫酸カドミウム等が挙げられる。また、塩化物としては、塩化第一銅、塩化インジウム、塩化ガリウム、塩化カドミウム等が挙げられる。

【0094】前記溶質は、上記化合物に限定されること

はなく、1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。上記のような酸化型の化合物を用いたとき、水素イオン濃度を調整することで該酸化型化合物に含有する元素イオンの堆積を促すことができる。前記水素イオン濃度は、例えば硫酸等の調整剤によって調整することができる。前記調整剤によって調整された水素イオン濃度はpH1.5～4.0が好ましく、pH2.5～3.5がより好ましい。

【0095】前記溶液を攪拌することが好ましく、60rpm以下で攪拌することが好ましい。更に、前記光励起するために用いる光は、高圧水銀光源ランプ等により紫外光を発生させ、単凸レンズにより集光し、前記溶液中に配置された前記電極上に照射される。前記単凸レンズは石英ガラスで作製されていることが好ましい。

【0096】前記溶液中の化合物半導体の原料元素を含む前記化合物の濃度は、1.0～20mmol/lが好ましく、2.0～10mmol/lがより好ましい。前記溶液の温度は20～40℃が好ましく、22～35℃がより好ましい。また、前記化合物半導体層の形成時間は2400～4800秒が好ましく、3000～3600秒がより好ましい。

【0097】前記堆積した前記化合物半導体を焼成し結晶化する。結晶化温度は堆積する前記化合物半導体の種類に依存するが、80～600℃が好ましく、80～500℃がより好ましい。該結晶化の時間は1～60分が好ましく、15～30分がより好ましい。特に硫化物系の場合には80～400℃、セレン系の場合には300～550℃、テルル系の場合には400～600℃が好ましい。

【0098】一複合体酸化物半導体ナノ多孔質層の形成方法一

前記複合体酸化物半導体ナノ多孔質層は、上記方法により形成した酸化物半導体ナノ多孔質層上に更にゾルゲル法により酸化物半導体ナノ多孔質層を形成し、複合化する方法、又は2種類の酸化物半導体粒子を混合したペーストを電極上に塗布する方法、などが挙げられる。

【0099】具体的には、酸化物半導体コロイド水溶液に酢酸を滴下し、乳鉢でよく混合したゲル状溶液に対して複合対象となる酸化物半導体粉末、アルコールを少しずつ加えてよく混合する。更に、界面活性剤を加えてよく混合し、これを、フッ素ドープ型酸化スズ導電性膜ガラス(FTO)電極にホットプレート(100～120℃)上で噴霧塗布し、焼成することにより、半導体微粒子の結晶化と半導体微粒子同士の焼成とが進行し、所望の多孔質を有する複合体酸化物半導体ナノ多孔質層を形成する。

【0100】前記半導体ナノ多孔質層は、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子(又は異なるバインダー、添加剤)を含有する塗布層を多層塗布することもできる。一度の塗布で

膜厚が不足する場合にも多層塗布は有効である。前記多層塗布には、エクストルージョン法又はスライドホッパー法が適している。また、多層塗布をする場合は同時に多層を塗布しても良く、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。更に、順次重ね塗りであればスクリーン印刷法も好ましく使用できる。この場合、多層構造に形成した半導体ナノ多孔質層毎にEC色素を吸着担持させる処理を行うことが好ましく、各層毎に異なるEC色素を吸着担持させてもよく、また同じEC色素を吸着担持させても構わない。

【0101】前記半導体ナノ多孔質層は、EC色素を担持させる前に熱処理(例えば、100～550℃で10分間)することが好ましい。これにより、半導体ナノ多孔質層表面に吸着した水分、その他の不純物を除去し得ると共に、多孔質層表面を活性化し得、EC色素の吸着を効率よく行うことができる。

【0102】前記半導体ナノ多孔質層の厚みは、100μm以下が好ましく、50μm以下がより好ましく、20μm以下が更に好ましい。多孔質層の厚みが薄すぎると、吸着することができるEC色素量が少なくなってしまう場合がある。一方、厚すぎると透明性が低下し、EC素子に注入した電荷のロスが多くなる場合がある。

【0103】一EC色素一

前記EC色素は、前記半導体ナノ多孔質層の表面及び内部の微細孔に担持されると共に、必要に応じて、電解質層中に溶解乃至分散された状態で含有されることが好ましい。前記EC色素としては、電気化学的な酸化反応及び還元反応の少なくとも一方により発色又は消色する作用を示す限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機化合物、金属錯体などが好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0104】前記金属錯体としては、例えば、プルシアブルー、金属ービピリジル錯体、金属フェナントロリン錯体、金属ーフタロシアン錯体、メタフェリシアニド、これらの誘導体などが挙げられる。

【0105】前記有機材料としては、例えば、(1)ピリジン化合物類、(2)導電性高分子類、(3)スチリル化合物類、(4)ドナー／アクセプター型化合物類、(5)その他有機色素類、などが挙げられる。

【0106】前記(1)ピリジン化合物類としては、例えば、ピオローゲン、ヘプチルピオローゲン(ジヘプチルピオローゲンジブロミド等)、メチレンビスピリジニウム、フェナントロリン、アゾビピリジニウム、2,2ービピリジニウム錯体、キノリン・インキノリン、などが挙げられる。

【0107】前記(2)導電性高分子類としては、例えば、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフェニレンジアミン、ポリアミノフェノール、ポリビニルカルバゾール、高分子ピオローゲンポリイオンコン

ブレックス、TTF、これらの誘導体などが挙げられる。

【0108】前記(3)スチリル化合物類としては、例えば、2-[2-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]エチニル]-3,3-ジメチルインドリノ[2,1-b]オキサゾリジン、2-[4-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-1,3-ブタジエニル]-3,3-ジメチルインドリノ[2,1-b]オキサゾリジン、2-[2-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]エチニル]-3,3-ジメチル-5-メチルスルホニルインドリノ[2,1-b]オキサゾリジン、2-[4-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-1,3-ブタジエニル]-3,3-ジメチル-5-スルホニルインドリノ[2,1-b]オキサゾリジン、3,3-ジメチル-2-[2-(9-エチル-3-カルバゾリル)エチニル]インドリノ[2,1-b]オキサゾリジン、2-[2-[4-(アセチルアミノ)フェニル]エチニル]-3,3-ジメチルインドリノ[2,1-b]オキサゾリジン、などが挙げられる。

【0109】前記(4)ドナー／アクセプター型化合物類としては、例えば、テトラシアノキノジメタン、テトラチアフルバレン、などが挙げられる。

【0110】前記(5)その他有機色素類としては、例えば、カルバゾール、メトキシビフェニル、アントラキノ、キノ、ジフェニルアミン、アミノフェノール、Tris-アミノフェニルアミン、フェニルアセチレン、シクロペンチル化合物、ベンゾジチオリウム化合物、スクアリウム塩、シアニン、希土類フタロシアニン錯体、ルテニウムジフタロシアニン、メロシアニン、フェナントロリン錯体、ピラゾリン、酸化還元指示薬、pH指示薬、これらの誘導体、などが挙げられる。

【0111】これらの中でも、ビオローゲン、ヘプチルビオローゲン(ジヘプチルビオローゲンジプロミド等)などのビオローゲン系色素が好適である。また、前記EC色素としては、酸化状態では無色乃至極淡色を示し、還元状態で発色する還元発色型のもの、還元状態では無色乃至極淡色を示し、酸化状態で発色する酸化発色型のもの、還元状態でも酸化状態でも発色を示し、還元又は酸化の程度により数種類の色が発現する多色発色型のもののいずれであってもよく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0112】前記EC色素を2種以上併用する場合の組合せとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ビオローゲンとポリアニリンとの組合せ、ポリピロールとポリメチルチオフェンとの組合せ、ポリアニリンとブルシアンプルーとの組合せ、などが挙げられる。

【0113】前記半導体ナノ多孔質層の表面及び内部にEC色素を担持させる方法としては、特に制限はなく、公知の技術を使用できる。例えば、真空蒸着法等のドラ

イプロセス、スピンコート等の塗布法、電界析出法、電界重合法や担持させる化合物の溶液に浸す自然吸着法等の方法を適宜選ぶことができる。中でも自然吸着法は、金属酸化層の微細孔のすみずみにまでむらなく確実に機能性分子を担持させうる、特別な装置を必要としない、多くの場合は単分子層程度であり必要以上に余分量がつかない等の多くの利点を有しており好ましい方法である。

【0114】具体的には、EC色素の溶液中に良く乾燥した半導体ナノ多孔質層を有する透明基板を浸漬するか、色素の溶液を半導体ナノ多孔質層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が使用可能である。浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号公報に記載されているように加熱還流して行ってもよい。また、後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等がある。

【0115】前記EC色素を溶解する溶媒としては、例えば、水、アルコール類(メタノール、エタノール、t-ブタノール、ベンジルアルコール等)、ニトリル類(アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等)、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素(ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等)、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、ジメチルスルホキシド、アミド類(N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等)、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、炭酸エステル類(炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等)、ケトン類(アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等)、炭化水素(ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等)やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0116】前記EC色素の吸着量は、半導体ナノ多孔質層の単位表面積(1m²)当たり0.01~100mmolが好ましい。また、EC色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当たり0.01~100mmolの範囲であるのが好ましい。また、EC色素の電解質中濃度は、0.001~2mol/lが好ましく、0.005~1mol/lがより好ましい。

【0117】-電荷移動剤-

前記電荷移動剤は、前記EC色素と同様に、半導体ナノ多孔質層の表面及び内部の微細孔に担持されると共に、必要に応じて、電解質層中に溶解乃至分散された状態で含有されることが好ましい。なお、電荷移動剤の半導体ナノ多孔質層への担持はEC色素と同様の方法で行うことができる。前記電荷移動剤とEC色素とを併用するこ

とにより、両者の同時発色による加色効果、両者の相互作用にして酸化還元反応がスムーズに進行し、発色効率により向上する。

【0118】前記電荷移動剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、エレクトロクロミック性を示すものが好適であり、例えば、ヒドラゾン、フェノチアジン、 $[\beta-(10\text{-フェノチアジル})-\text{プロボキシ}]$ ホスホン酸（フェノチアジン誘導体）、などが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0119】前記電荷移動剤の吸着量は、半導体ナノ多孔質層の単位表面積（ 1m^2 ）当たり0.01~100mmolが好ましい。また、電荷移動剤の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当たり0.01~100mmolの範囲であるのが好ましい。また、電荷移動剤の電解質中濃度は、0.001~2mol/lが好ましく、0.005~1mol/lがより好ましい。

【0120】—電解質層—

前記電解質層は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、EC色素及び電荷移動剤を含有することが好ましく、EC色素及び電荷移動剤としては、上述したものの中から適宜選択して用いることができるが、半導体ナノ多孔質層に担持させたEC色素や電荷移動剤と同じものが好ましい。前記電解質層の形態としては、液体、固体、ゲル状のいずれであっても構わない。

【0121】（1）液体の電解質層の場合

前記電解質層が液体の場合には、 I^-/I_3^- 、 $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ 、キノン/ヒドロキノン対等のレドックス対（酸化還元対）を含み、電極間を十分な速度で輸送可能な電解質等の電荷輸送性物質を溶媒に溶かして用いることが好ましい。

【0122】前記電解質としては、例えば、ヨウ素、臭素、 LiI 、 NaI 、 KI 、 CsI 、 CaI_2 、 LiBr 、 NaBr 、 KBr 、 CsBr 、 CaBr_2 等の金属ハロゲン化物、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム等のアンモニウム化合物のハロゲン化塩、メチルピオロゲンクロリド、ヘキシルピオロゲンプロミド等のアルキルピオロゲン、ヒドロキノン、ナフトヒドロキノン等のポリヒドロキシベンゼン、フェロセン、フェロシアン酸塩等の鉄錯体等の少なくとも1種を用いることができるが、これに限定するものではない。また、ヨウ素とヨウ化リチウム等の組合せのように、予めレドックス対（酸化還元対）を生成させる複数の電解質を混合して用いると、EC素子の性能、特に電流特性を向上させることが可能となる。これらの中でも、ヨウ素とアンモニウム化合物、ヨウ素と金属ヨウ化物の組合せ等が好適に挙

げられる。

【0123】これらの電解質を溶解する溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル等のエーテル類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のアルコール類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等の非プロトン性極性溶媒、水等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0124】前記溶媒における前記電解質の電解質濃度としては、0.001~2mol/lが好ましく、0.005~1mol/lがより好ましい。電解質濃度が0.001mol未満の場合には、キャリアとしての機能が十分に働かなくなるため、特性が低下する場合がある。一方、2mol/lを超える場合には、それに見合う前述の効果が現れず、また、電解質溶液の粘性が高くなり、電流の低下につながる場合がある。

【0125】（2）固体の電解質層の場合

前記電解質層が固体の場合には、イオン導電性又は電子伝導性を示すいずれの物質であってもよく、例えば、 AgBr 、 AgI 、 CuCl 、 CuBr 、 CuI 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiAlCl_4 、 LiAlF_4 、等のハロゲン化物、 AgSBr 、 $\text{CsH}_5\text{NHAg}_5\text{I}_6$ 、 $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_{17}\text{Cl}_{13}$ 、 $\text{Rb}_3\text{Cu}_7\text{Cl}_{11}$ 、等の無機復塩、 LiN 、 Li_5NI_2 、 Li_6NBr_3 等の窒化リチウム及びその誘導体、 Li_2S 、 O_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_3PO_4 等のリチウムの酸素酸塩、 ZrO_2 、 CaO 、 Gd_2O_3 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、及びこれらの固溶体等の酸化物、 CaF_2 、 PbF_2 、 SrF_2 、 LaF_3 、 TiSn_2F_5 、 CeF_3 等のフッ化物、 Cu_2S 、 Ag_2S 、 Cu_2Se 、 AgCrSe_2 等のカルコゲニド、フッ化ビニル系高分子にパーフルオロスルホン酸を含む高分子（例えば、ナフィオン）、有機電荷輸送性物質として、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール等の化合物、トリフェニルアミン等の芳香族アミン化合物、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール化合物やポリメチルフェニルシラン等のシラン化合物を用いることができるが、これに限定されるものではない。

【0126】（3）ゲル電解質層の場合

前記電解質層がゲル状の場合には、ポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を、前記電解質及び前記溶媒に混合して用いることができる。前記ポリマー添加によりゲル化させる場合は、「Polymer Electrolyte Reviews-1及び2」（J. R. MacCallumとC. A. Vincen

t の共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)などに記載された化合物を使用することができるが、特に、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどが好適である。前記オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合は、「J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 46, 779 (1943)」、「J. Am. Chem. Soc., 111, 5542 (1989)」、「J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390」、「Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949 (1996)」、「Chem. Lett., 1996, 885」、「J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545」などに記載されている化合物を使用することができるが、特に、分子構造中にアミド構造を有する化合物が好ましい。

【0127】また、マトリックス材と支持電解質との混合液を重合させてフィルム状とした固体電解質層を用いることもできる。

——支持電解質——

前記支持電解質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、無機電解質であってもよいし、有機電解質であってもよい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、また、市販品であってもよく、適宜合成しても構わない。

【0128】前記無機電解質としては、例えば、無機酸陰イオン—アルカリ金属塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属などが挙げられ、これらの中でも無機酸陰イオン—アルカリ金属塩が好ましく、無機酸リチウム塩がより好ましい。

【0129】前記無機酸陰イオン—アルカリ金属塩としては、例えば、 XAsF_6 、 XPF_6 、 XBF_4 、 XClO_4 、などが挙げられ、(但し、これらにおいてXは、H、Li、K又はNaを表す。)、具体的には過塩素酸リチウムなどが好適に挙げられる。

【0130】前記アルカリ金属塩としては、例えば、LiI、KI、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 NaCF_3SO_3 、 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、などが挙げられる。

【0131】前記有機電解質としては、例えば、有機酸陰イオン—アルカリ金属塩、四級アンモニウム塩、アニオン性界面活性剤、イミダゾリウム塩、などが挙げられ、これらの中でも有機酸陰イオン—アルカリ金属塩が好ましく、有機酸リチウム塩がより好ましい。

【0132】前記有機酸陰イオン—アルカリ金属塩としては、例えば、 XCF_3SO_3 、 $\text{XC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ (nは1~3)、 $\text{XN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{XC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{XB}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{XB}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ 、

などが挙げられ(但し、これらにおいてXは、H、Li、K又はNaを表す)、具体的には、ポリメタクリル酸リチウムなどが好適に挙げられる。

【0133】前記四級アンモニウム塩としては、例えば、 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{N}\cdot\text{Y}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Y}$ (n=10~18)、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{Y}$ (n=10~18)、などが挙げられる(但し、これらにおいてYは、 BF_4 、 PF_6 、 ClO_4 、F、Cl、Br又はOHを表す。)

【0134】前記アニオン性界面活性剤としては、例えば、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}\cdot\text{X}$ (n=10~18)、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OC}_m\text{H}_2\text{mCOO}\cdot\text{X}$ (n=10~18、m=10~18)、 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COO}\cdot\text{X}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_{10}\text{H}_6\text{COO}\cdot\text{X}$ (n=10~18)、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\cdot\text{X}$ (n=10~18)、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OC}_m\text{H}_2\text{mSO}_3\cdot\text{X}$ (n=10~18、m=10~18)、 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\cdot\text{X}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\cdot\text{X}$ (n=10~18)、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}_3\cdot\text{X}$ (n=10~18)、などが挙げられる(但し、これらにおいてXは、H、Li、K又はNaを表す。)

【0135】前記支持電解質として、特に、無機酸リチウム塩と有機酸リチウム塩とを含むのが好ましい。

——マトリックス材——

前記マトリックス材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ヘテロ原子を有する高分子化合物、などが挙げられる。

【0137】前記ヘテロ原子を有する高分子化合物としては、例えば、酸素原子を有する高分子化合物、窒素原子を有する高分子化合物、硫黄原子を有する高分子化合物、ハロゲン原子を有する高分子化合物、などが挙げられる。

【0138】前記酸素原子を有する高分子化合物としては、例えば、 $\text{R}^1-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}-\text{R}^2$ (nは、整数を表し、 R^1 は、エチレン基、スチレン基、プロピレン基、ブテン基、ブタジエン基、塩化ビニル基、酢酸ビニル基、アクリル酸基、アクリル酸メチル基、メタクリル酸基、メタクリル酸メチル基、メチルビニルケトン基、アクリルアミド基等を表し、 R^2 は、H、 CH_3 又は R^1 を表す。)で表される化合物などが好適に挙げられ、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、非ポリエーテル類(例えば、ポリ(3-ヒドロキシプロピオン酸)、ポリ酢酸ビニル)、などが好適に挙げられる。

【0139】前記窒素原子を有する高分子化合物としては、例えば、 $\text{R}^1-(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NH}-\text{R}^2$ (nは、整数を表し、 R^1 は、エチレン基、スチレン基、プロピレン基、ブテン基、ブタジエン基、塩化ビニル基、酢酸ビニル基、アクリル酸基、アクリル酸メチル

基、メタクリル酸基、メタクリル酸メチル基、メチルビニルケトン基、アクリルアミド基等を表し、 R^2 は、 H 、 CH_3 、又は R^1 を表す。) で表される化合物などが好適に挙げられ、具体的には、ポリエチレンイミン、ポリ-N-メチルエチレンイミン、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。

【0140】前記硫黄原子を有する高分子化合物としては、例えば、 $R^1 - (SCH_2CH_2)_n - S - R^2$ (n は、整数を表し、 R^1 は、エチレン基、スチレン基、プロピレン基、ブテン基、ブタジエン基、塩化ビニル基、酢酸ビニル基、アクリル酸基、アクリル酸メチル基、メタクリル酸基、メタクリル酸メチル基、メチルビニルケトン基、アクリルアミド基等を表し、 R^2 は、 H 、 CH_3 、又は R^1 を表す。) で表される化合物などが好適に挙げられ、具体的には、ポリアルキレンサルファイド類、などが挙げられる。

【0141】前記マトリックス材の分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、低いほうが常温で流動性を有する場合が多いため、製膜性の観点からは低いほうが好ましく、例えば、数平均分子量で 1000 以下であるのが好ましい。

【0142】前記マトリックス材の前記電解質層における使用量としては、前記支持電解質とのモル比 (マトリックス材：支持電解質) が、70 : 30 ~ 5 : 95 であるのが好ましく、50 : 50 ~ 10 : 90 であるのがより好ましく、50 : 50 ~ 20 : 80 であるのが特に好ましい。

【0143】なお、前記モル比は、前記マトリックス材のモル量と、前記支持電解質のイオンのモル量との比を意味する。該マトリックス材のモル量とは、高分子化合物のモノマー単位を 1 分子として換算したモル量を意味する。

【0144】前記フィルム状固体電解質層は、前記マトリックス材と支持電解質との混合液に過酸化ベンゾイルやアゾビスイソブチロニトリル等の重合開始剤を少量添加したものを用いて、薄く延ばし、続いて加熱を行い重合させるか、又はイルガキュア等の光重合開始剤を添加して、紫外線照射により重合させることにより、作製することができる。なお、固体電解質フィルムの厚さは、通常、30 ~ 500 μm 、好ましくは 50 ~ 200 μm である。

【0145】—対の透明電極—

前記一対の透明電極としては、透明で電気を通すものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、酸化スズインジウム (ITO)、酸化スズ (NESA)、フッ素をドーピングした酸化スズ (FTO)、酸化インジウム、酸化亜鉛、白金、金、銀、ロジウム、銅、クロム、炭素等が挙げられる。これらの中でも、表面抵抗値が低い、耐熱性が良い、化学的な安定性がある、光透過率が高い、等の点からフッ素をドーピングした酸化スズ (FTO)、酸化スズインジウム (IT

O) が好ましい。

【0146】前記導電性基体の表面抵抗としては、前述のようにより低い方が好ましく、具体的な表面抵抗値としては、100 Ω / cm^2 以下が好ましく、10 Ω / cm^2 以下がより好ましい。また、前記透明電極の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記透明電極の場合、例えば、0.1 μm 以上、特に 0.1 ~ 20 μm であるのが一般的である。

10 【0147】—支持体—

前記支持体は、前記透明電極を設ける基材等として使用することができ、その材質、形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく適宜設計することができる。前記支持体としては、例えば、ガラス板、高分子フィルム、などが好適に挙げられる。高分子フィルムの材料としては、テトラアセチルセルロース (TAC)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、シンジオタクチックポリスチレン (SPS)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリカーボネート (PC)、ポリアリレート (PAR)、ポリスルホン (PSF)、ポリエステルスルホン (PES)、ポリエーデルイミド (PEI)、環状ポリオレフィン、ブロム化フェノキシ、などが挙げられる。

20 【0148】—その他の部材—

前記その他の部材としては、特に制限はなく、ECディスプレイの用途等に応じて適宜選択することができ、例えば、スペーサー、封止部材、リード線、反射手段、などが挙げられる。

30 【0149】本発明の EC 素子の一例としては、図 1 1, 12 に示す通り、EC 色素 2 が担持された半導体ナノ多孔質膜 8 が表面に設けられた透明電極 5 と、EC 色素 2 が担持された半導体ナノ多孔質膜 8 が表面に設けられた透明電極 5 との間に電解質層 9 を半導体ナノ多孔質膜 8 及び半導体ナノ多孔質膜 8 で挟み込むようにして介在させたものが挙げられる。なお、透明電極 5 及び透明電極 5 はリード線 60 で結線されており、電源 50 に接続されている。

40 【0150】また、図 13, 14 に示す通り、EC 色素 2 が担持された 2 層の半導体ナノ多孔質膜 8 が表面に設けられた透明電極 5 と、EC 色素 2 が担持された 2 層の半導体ナノ多孔質膜 8 が表面に設けられた透明電極 5 との間に電解質層 9 を半導体ナノ多孔質膜 8 及び半導体ナノ多孔質膜 8 で挟み込むようにして介在させたものが挙げられる。なお、透明電極 5 及び透明電極 5 はリード線 60 で結線されており、電源 50 に接続されている。

【0151】前記図 11 ~ 図 14 の EC 素子は、透明電極 5 と透明電極 5 との間に電圧を印加して半導体ナノ多孔質膜 8 に担持された EC 色素 2 を発消色させるものである。

50 【0152】本発明の EC ディスプレイは、特に制限さ

れないが、平地混合による面積階調法、平地混合による濃度階調法、積層混合による面積階調法及び積層混合による濃度階調法から選ばれるいずれかの方法によりフルカラー化して用いることが好ましい。

【0153】前記平地混合による面積階調法は、印刷物の網点と同様の原理でカラー画像を表現する方法である。例えば、R（赤）、G（緑）、B（青）に発色する微小画素を平面内に多数設けておき、各画素の発色濃度変化は階調を持たず一定濃度のON/OFFにより発色面積の違いによりカラー画像を表現するものである（例えば、印加電圧と印加時間が一定の場合である）。10

【0154】前記平地混合による濃度階調法は、上記同様に印刷物の網点と同様の原理でカラー画像を表現する方法である。但し、各画素は発色濃度に階調を持たせることができるので、印加電圧や印加時間を制御してセルへの注入電荷量を制御することで発色濃度を制御することができる。

【0155】前記積層混合による面積階調法は、上記同様に印刷物の網点と同様の原理でカラー画像を表現する方法であるが、同一画素内に垂直に3色のセルを積層するので前記平地混合による面積階調法より画素密度が緩和される。20

【0156】前記積層混合による濃度階調法は、前記平地混合による濃度階調法と同様の発色方法であり、銀塩写真などと同様のフルカラー表現方法である。

【0157】前記ECディスプレイは、用途に応じて異なるが、透過型素子の場合には到達透過率となるまでの応答速度が100msec以下が好ましく、10msec以下がより好ましい。また、反射型素子の場合には到達吸光度になるまでの応答速度が100msec以下が好ましく、10msec以下がより好ましい。30

【0158】なお、前記ECディスプレイにおいて画像を形成するための電圧としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.5～10V程度が好ましく、1～5V程度がより好ましい。

【0159】本発明のECディスプレイは、例えば、コンピュータ、車載用表示器、野外表示器、家庭用機器、業務用機器、家電用機器、交通関係表示器、時計表示器、カレンダー表示器、ルミネッセントスクリーン、音響機器等をはじめとする各種分野において好適に使用することができる。40

【0160】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0161】（実施例1）水に TiF_4 を溶解させ、アンモニア水溶液を加えて、 $pH \approx 2$ 、 TiF_4 の濃度が0.04Mになるように溶液を調整した。この溶液に、多孔質アルミナ膜（Whatman Anodisc 25）を浸漬し、60℃で12時間静置した。その後、多孔質アルミナ膜を取り出し、 $pH 12$ のアンモニ50

ア水溶液に浸漬し、室温で数日間放置した。残渣を濾取し、アンモニア水溶液、次いで水で洗浄し、室温で乾燥して白色粉末を得た。この白色粉末を、X線回折を用いて調べてみると、 TiO_2 のアナターゼ結晶であることがわかった。SEM及びFE-SEMで観察したところ、長さ数 μm ～数十 μm 、直径200nm、内径100～150nmのチューブ状粒子であることがわかった。この粒子の比表面積は、BET法を用いて測定したところ、120 m^2/g であった。

【0162】上記チューブ状粒子微粒子を、エタノール／水混合溶媒に分散し、ポリエチレングリコールを加えて、酸化チタンペーストとした。このペーストを、ITOガラス基板上に塗布し、乾燥した。得られた乾燥物を550℃で30分、空気中で焼成し、厚さ10 μm の多孔質膜を形成した。

【0163】次いで、上記基板を、EC色素として、0.02Mのビスー（2-ホスホノエチル）-4,4'-ビピリジニウムジプロミド（ビオローゲン誘導体）水溶液に浸漬し色素吸着処理を行い、室温で乾燥しビオローゲン誘導体結合電極を作成した。

【0164】得られたビオローゲン結合電極基板と、TFETアクティブマトリクス基板とを用いて、図7に示したようなEC表示装置を作製した。スペーサーを介して両基板を貼り合せ、両基板間の空隙に電解質液を注入し、基板間の空隙の周辺部を硬化性樹脂で封止した。両基板間の距離は0.5mmであった。電解質液としては、テトラ n -ブチルアンモニウムパークロレート0.2Mプロピレンカーボネート溶液を用いた。なお、作製したEC表示装置の表示部分の大きさは2cm×2cmであった。30

【0165】得られたEC表示装置について、室温で3Vの電圧を印加したところ、陰極においてビオローゲン誘導体が還元されてラジカルカチオンとなり、無色から青色に変わった。なお、到達透過率となるまでの応答速度は80msecであった。電圧をかけるのを止めても発色は600秒以上もつづいた。また、発色→消色を1万回繰り返しても発色時の色の濃さも、消色時の透明度もほとんど変わらなかった。

【0166】（実施例2）チタニアナノチューブ（中部電力製、直径8nm、内径5nm、長さ100nm、比表面積400 m^2/g ）を、エタノール／水混合溶媒に分散し、ポリエチレングリコールを加えて、酸化チタンペーストとした。このペーストを、ITOガラス基板上に塗布し、乾燥した。得られた乾燥物を550℃で30分、空気中で焼成し、厚さ10 μm の多孔質膜を形成した。

【0167】次いで、上記基板を、EC色素として、0.02Mのビスー（2-ホスホノエチル）-4,4'-ビピリジニウムジプロミド（ビオローゲン誘導体）水溶液に浸漬し色素吸着処理を行い、室温で乾燥しビオロ50

ーゲン誘導体結合電極を作成した。

【0168】得られたピオローゲン結合電極基板と、TFTアクティブマトリクス基板とを用いて、図7に示したようなEC表示装置を作製した。スペーサーを介して両基板を貼り合せ、両基板間の空隙に電解質液を注入し、基板間の空隙の周辺部を硬化性樹脂で封止した。両基板間の距離は0.5mmであった。電解質液としては、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムパークロレートの0.2Mプロピレンカーボネート溶液を用いた。なお、作製したEC表示装置の表示部分の大きさは2cm×2cmであった。

【0169】得られたEC表示装置について、室温で3Vの電圧を印加したところ、陰極においてピオローゲン誘導体が還元されてラジカルカチオンとなり、無色から青色に変わった。なお、到達透過率となるまでの応答速度は80msecであった。電圧をかけるのを止めても発色は600秒以上もつづいた。また、発色-消色を1万回繰り返しても発色時の色の濃さも、消色時の透明度もほとんど変わらなかった。

【0170】(実施例3)作用極にITOガラス基板、対極に白金板、参照極に飽和カロメル電極を用い、電気化学セルを構成した。電解液としては0.1M硝酸重鉛水溶液に50μM相当のビス-(2-ホスホノエチル)-4,4'-ビピリジニウムジブロミド(ピオローゲン誘導体)を加えたものを用いた。この電解液を70℃に保ち、-0.9Vの電位をポテンシオスタットを用いて1時間印加した。電位を印加すると、ITOガラス基板のITO電極部分に、ピオローゲン誘導体を含んだZnO多孔質膜が形成され、1時間後には、その厚さは約1μmになった。1時間経過後、セルからITO電極を引き上げ、水で洗浄した後、室温で乾燥した。

【0171】得られたピオローゲン誘導体結合ZnO電極と、TFTアクティブマトリクス基板とを用いて、図7に示したようなEC表示装置を作製した。スペーサーを介して両基板を貼り合せ、両基板間の空隙に電解質液を注入し、基板間の空隙の周辺部を硬化性樹脂で封止した。両基板間の距離は0.5mmであった。電解質液としては、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムパークロレートの0.2Mプロピレンカーボネート溶液を用いた。なお、作製したEC表示装置の表示部分の大きさは2cm×2cmであった。

【0172】得られたEC表示装置について、室温で3Vの電圧を印加したところ、陰極においてピオローゲン誘導体が還元されてラジカルカチオンとなり、無色から青色に変わった。なお、到達透過率となるまでの応答速度は80msecであった。電圧をかけるのを止めても発色は600秒以上もつづいた。また、発色-消色を1万回繰り返しても発色時の色の濃さも、消色時の透明度もほとんど変わらなかった。

【0173】(実施例4)実施例3において、対向基板

として下記のZnO/SnO₂混合多孔質膜電極にフェノチアジン誘導体を吸着担持させたものを用いた以外は実施例3と同様にしてEC表示装置を組み立てた。

【0174】-ZnO/SnO₂混合多孔質膜電極-15%SnO₂コロイド水溶液(粒径約15nm)1.5mlに酢酸0.3mlを滴下し、乳鉢でよく混合したゲル状溶液にZnO粉末(粒径約0.2μm)0.3g、メタノール20mlを少しずつ加えてよく混合した。更に、TritonX-1000.2mlを加えてよく混合し、これを、0.5×0.5cm²にマスクした2枚のフッ素ドーブ型酸化スズ導電性膜ガラス(FTO)電極にホットプレート(100~120℃)上で噴霧塗布し、550℃で焼成してZnO/SnO₂混合多孔質膜電極を形成した。膜の微細構造をSEM観察により調べたところ、ZnOとSnO₂粒子は別々に凝集しているのではなく、粒子径の大きなZnOを中心に周囲を取り囲むようにSnO₂微粒子が付着していた。この焼成物膜(透明導電性膜)の比表面積は100g/cm²であった。なお、比表面積は、BET表面積測定装置(ミツワ理化学工業製、マルチンープ12)を用い、液体窒素温度で、窒素ガスを吸着させる方法により行った。

【0175】得られたEC表示装置について、室温で2Vの電圧を印加したところ、陰極ではピオローゲン誘導体が還元されてラジカルカチオンとなり、無色から青色に変わった。一方、陽極ではフェノチアジン誘導体が酸化されてラジカルカチオンとなり、無色から赤色に変わった。その結果、全体としては、透明なものから波長520nm付近及び600nm付近に大きな吸収をもつ青赤色に変化した。なお、到達透過率となるまでの応答速度は60msecであった。電圧をかけるのを止めても発色は600秒以上もつづいた。また、発色-消色を1万回繰り返しても発色時の色の濃さも、消色時の透明度もほとんど変わらなかった。

【0176】

【発明の効果】本発明によれば、従来における前記問題を解決することができ、フルカラー化が容易であり、メモリー性に優れ、応答速度、発色効率及び繰り返し耐久性が大幅に向上したECディスプレイを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、従来の単色発色のパッシブマトリクスパネルを示し、(A)は斜視図、(B)は概略断面図である。

【図2】図2は、本発明の単色発色のパッシブマトリクスパネルの一例を示し、(A)は斜視図、(B)は概略断面図である。

【図3】図3は、本発明の単色発色のパッシブマトリクスパネルの一例を示し、(A)は斜視図、(B)は概略断面図である。

【図 4】図 4 は、本発明のフルカラー発色のパッシブマトリクスパネルの一例を示し、(A) は斜視図、(B) は概略断面図である。

【図 5】図 5 は、本発明のフルカラー発色のパッシブマトリクスパネルの一例を示し、(A) は斜視図、(B) は概略断面図である。

【図 6】図 6 は、本発明のフルカラー発色のパッシブマトリクスパネルの一例を示し、(A) は斜視図、(B) は概略断面図である。

【図 7】図 7 は、本発明の単色発色のアクティブマトリクスパネルの一例を示す斜視図である。

【図 8】図 8 は、本発明の単色発色のアクティブマトリクスパネルの一例を示す斜視図である。

【図 9】図 9 は、本発明のカラー発色のアクティブマトリクスパネルの一例を示す斜視図である。

【図 10】図 10 は、本発明のカラー発色のアクティブマトリクスパネルの一例を示す斜視図である。

【図 11】図 11 は、EC 素子の一例を示す概略説明図である。

【図 12】図 12 は、図 11 の X 領域の部分拡大図であ

る。

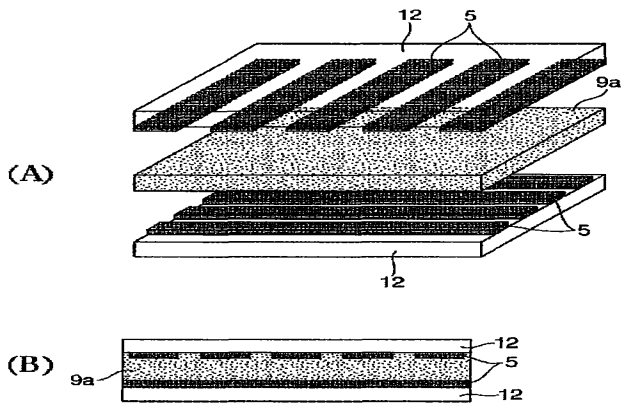
【図 13】図 13 は、EC 素子の一例を示す概略説明図である。

【図 14】図 14 は、図 13 の X 領域の部分拡大図である。

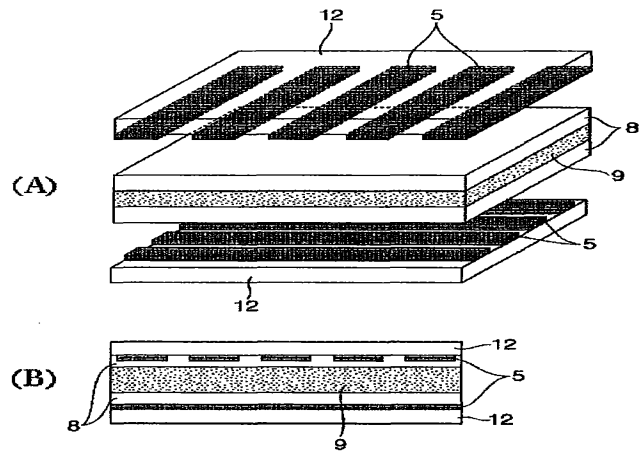
【符号の説明】

| | |
|----|--------------|
| 2 | EC 色素 |
| 5 | 透明電極 |
| 8 | 半導体ナノ多孔質層 |
| 9 | 電解質層 |
| 12 | ガラス基板 |
| 14 | 正極 |
| 20 | EC 素子 |
| 22 | 負極 |
| 24 | 赤色発光用の EC 素子 |
| 26 | 緑色発光用の EC 素子 |
| 28 | 青色発光用の EC 素子 |
| 40 | TFT 回路 |
| 50 | 電源 |
| 60 | リード線 |

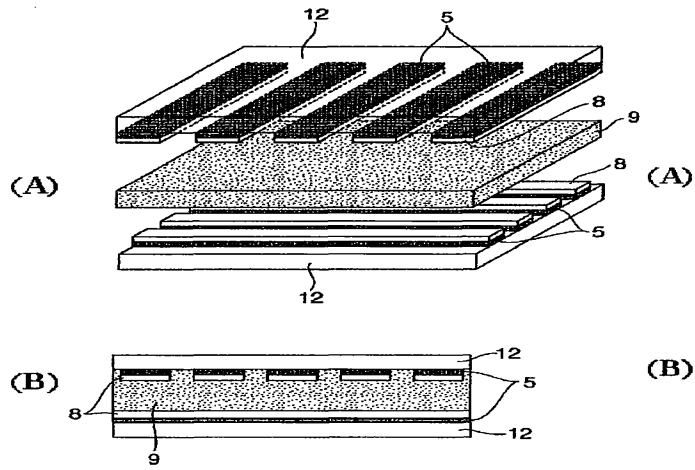
【図 1】



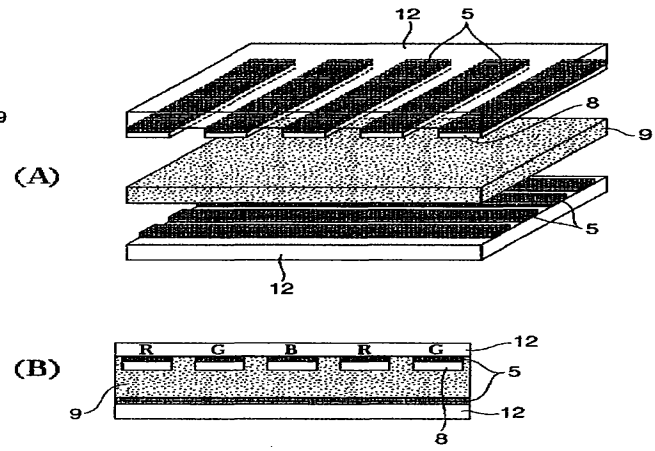
【図 2】



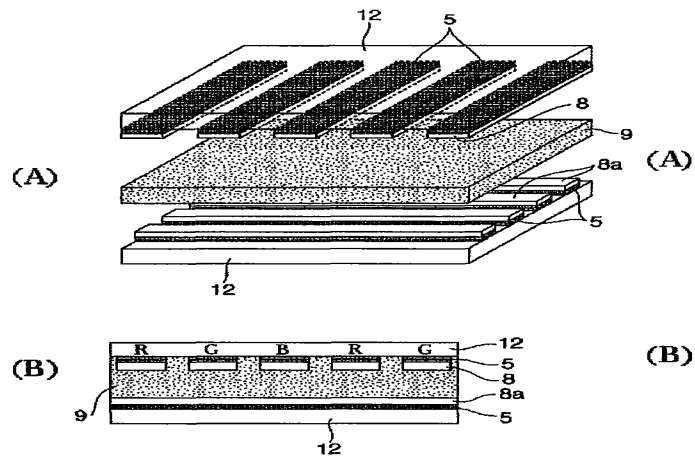
【図 3】



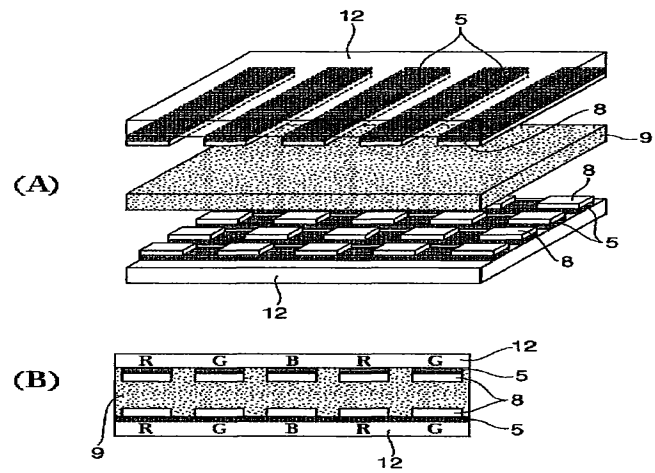
【図 4】



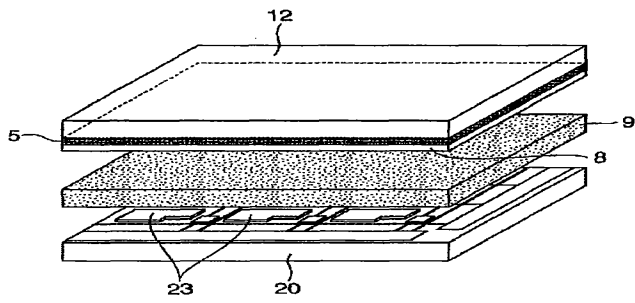
【図 5】



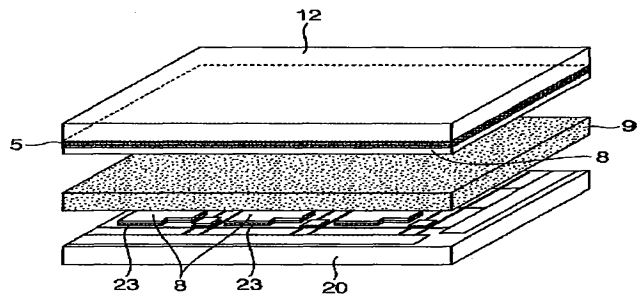
【図 6】



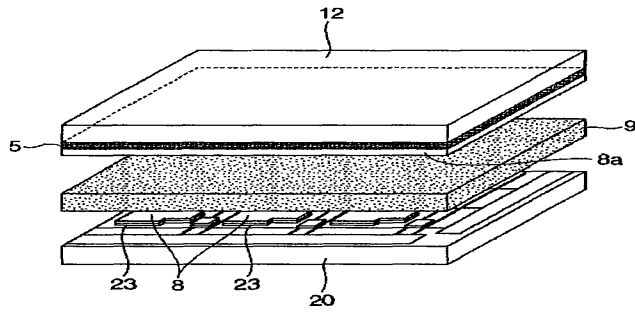
【図 7】



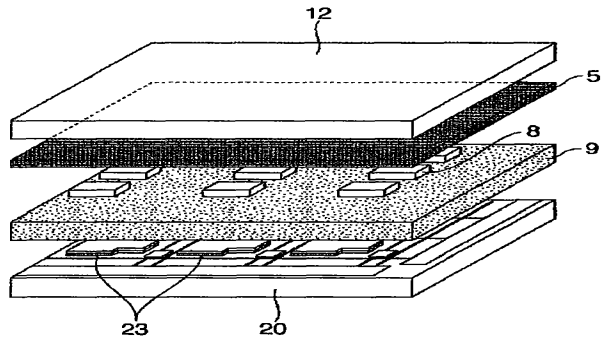
【図 8】



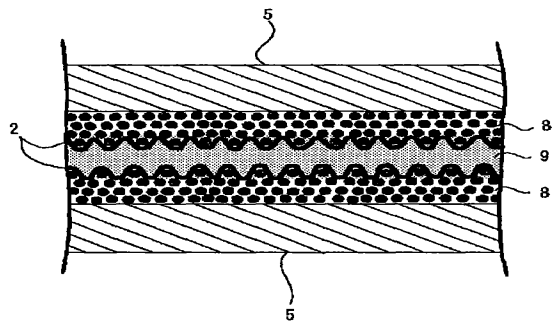
【図 9】



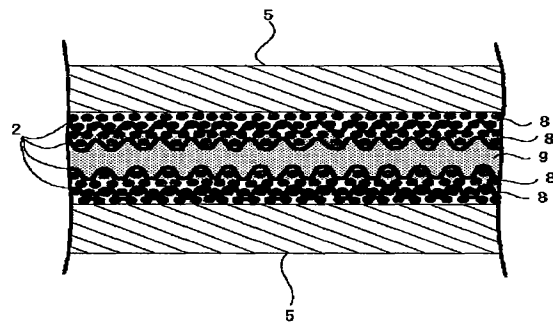
【図 10】



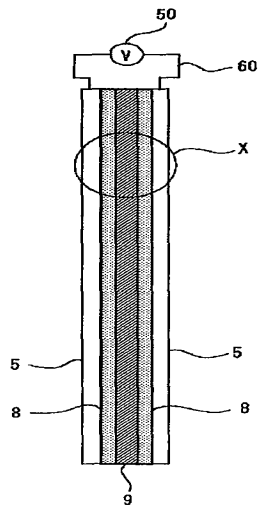
【図 12】



【図 14】



【図 11】



【図 13】

